

石炭によるオキシフューエル燃焼挙動の解明

—地球環境制約の解決を目指して—

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 教授 成瀬一郎

共同研究者 名古屋大学エコトピア科学研究所エネルギー科学部門 助教 植木保昭

1. 緒言

温暖化を代表とする地球環境制約の観点から、低炭素化社会の創成が期待されている一方、電力事業あるいは製鉄産業においては資源制約の面から可採年数や価格の点で優位な石炭の利用を余儀なくされている。しかし、生成される CO_2 を極力削減することは必要条件であり、そのために排ガス中の CO_2 を分離・隔離して貯留する CCS (Carbon Capture & Storage) 技術に注目が集まっている。そこで本研究では、 CO_2 の分離・隔離に要する消費エネルギーをできる限り最小限に抑制できる石炭の Oxy-fuel 燃焼技術に着目し、Oxy-fuel 燃焼場を模擬した石炭燃焼実験と素反応速度論による反応機構の解析によって、詳細な反応挙動および N_2O を含む NO_x の生成・消滅機構の解明を行った。なお、Oxy-fuel 燃焼技術とは、空気から分離した純酸素と CO_2 が主たる成分である排ガスとを混合したガスを酸化剤として炉内へ供給し石炭を燃焼する技術を意味している。

2. Oxy-fuel 微粉炭燃焼技術

Fig. 1 に、通常空気燃焼法と Oxy-Fuel 燃焼法の差異を示す。通常の微粉炭燃焼場から排出されるガス中の CO_2 濃度は、空気中に約 79% 含まれる窒素の影響により 15% 程度になる。よって、CCS を考えた場合、排ガス中の CO_2 を分離し濃縮する必要がある、このために現状ではアミン法に代表される液系 CO_2 吸収剤を用いた CO_2 分離・濃縮法が開発過程にある[1]。しかし、この方法では、排ガス中に高濃度の N_2 ガスが混入することになるため、大量の排ガスを処理しなければならず、 CO_2 を濃縮するために必要となる消費エネルギーのみならず、吸収液の劣化やスケールアップの限界性等が課題として挙げられている。これに対し、Oxy-Fuel 燃焼の場合は、酸化剤として空気ではなく純酸素と排ガスとの混合ガスを利用するので、排ガス中の CO_2 濃度を 90% 以上まで自動的に濃縮されることになる。よって、生成した排ガスを 0°C 以下、7 MPa 程度まで加圧すれば液化 CO_2 になり、比較的容易に CO_2 の分離・濃縮が可能となる [2]。ただし、純酸素を使用しているため空気分離が必要になり、そのための消費エネルギーがシステムの総合エネルギー効率に影響を与えることを認識しなければならない。また、排ガスを循環させて酸化剤として利用しているため、排煙処理プロセスのどの位置から排ガスを循環させるかによって、酸化剤中に NO_x や SO_2 が混入することになり、この点も通常燃焼法と状況が異なる。

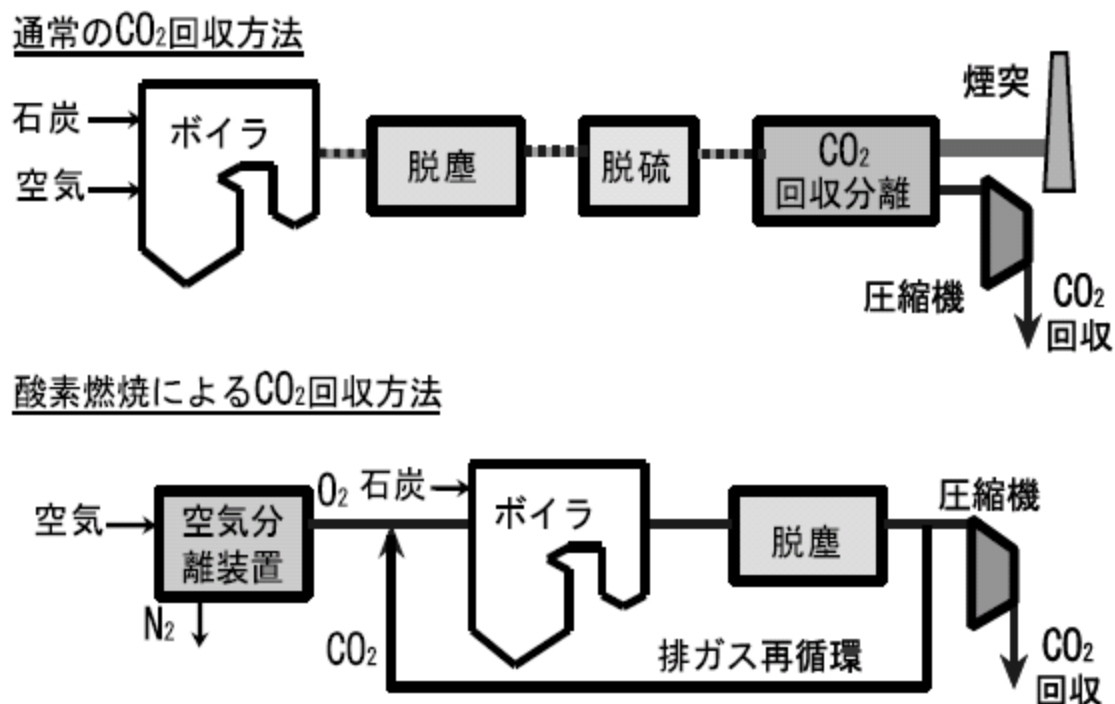


Fig.1 Difference between current CO₂ capture method and CO₂ capture in oxy-fuel combustion technology in pulverized coal combustion boiler

3. 研究目的

上述の通り、Oxy-Fuel 燃焼技術は、大気への CO₂ 排出抑制に対して量的効果が大きく、将来、有望な CO₂ 排出抑制技術の一つとして国内外にて注目されている。また、Oxy-Fuel 燃焼条件では、NO_x の生成量も従来の空気燃焼の場合より低減可能との研究例[3]も報告されている。しかし、Oxy-Fuel 燃焼場における石炭の反応挙動や N₂O を含む NO_x の生成・消滅挙動に関しては必ずしも解明されているとは言えない。そこで、本研究では、石炭試料として瀝青炭を用い、燃焼挙動および N₂O を含む NO_x の生成・消滅挙動を Oxy-fuel 条件および空気条件と CO₂-O₂ 条件とで実験的に比較した。また、このような実験的検討と同時に、N₂O を含む NO_x に関して、固気反応も考慮した素反応速度論解析を行い、詳細な N₂O を含む NO_x の生成・消滅機構も検討した。

4. 実験装置および方法

Table 1 に、本実験で使用した石炭の物性を示す。実験に使用した石炭は豪州産の瀝青炭であり、実際の電力事業において利用されている石炭である。乾燥無灰 (d. a. f.) ベースでの窒素含有率は 1.47% であり、一般的な瀝青炭と比較して、含有窒素分はやや高い銘柄であるといえる。

Table 1 Properties of coal tested

	Proximate analysis [wt.% dry]				Ultimate analysis [wt.% d.a.f]				
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	Moisture	C	H	N	O	S
Coal A	30.3	56	13.7	2	80.97	9.32	1.47	7.79	0.45

* d. a. f.: dry ash free

燃焼実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。本装置は、試料供給部、反応部、試料採取部および分析部から構成されている。石炭は装置上部の回転式テーブルフィーダにより定量供給し、マスフローコントローラにより制御している酸化剤とともに、水冷 2 重管構造を有するインジェクタを介して、反応管（石英性、内径：40mm）へ導入している。なお、CO₂-O₂ 混合ガスについては、予混合し導入している。反応管は、温度制御した電気炉により加熱している。反応管内で生成した燃焼生成ガスと燃焼過程粒子は、サンプリングプローブを介して円筒ろ紙上で分離している。なお、サンプリングプローブは水冷 2

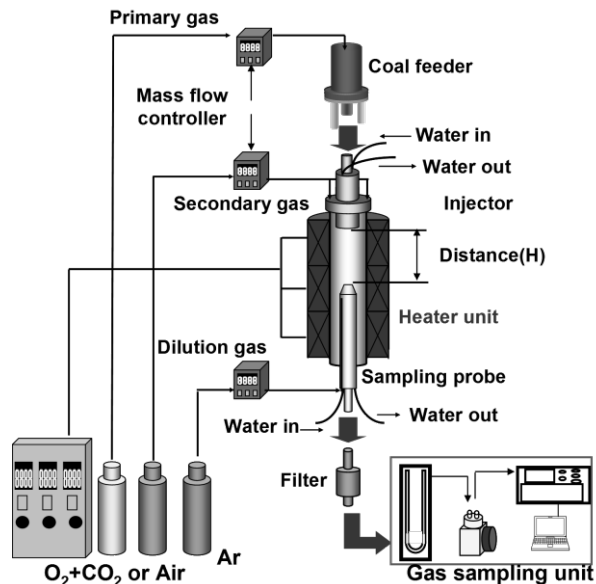


Fig. 2 Schematics of electrically heated drop tube combustor

重管構造になっており、水冷によりサンプリングプローブ内における反応の進行を抑止している。また、サンプリングプローブ先端へ希釈用ガスとして Ar ガスを注入しており、これによりプローブ内での水蒸気凝縮も防止している。試料採取に関しては、サンプリングによる燃焼過程粒子の一様性を保持する目的で、反応管内のガス流速と同一速度で試料採取を行う等速吸引を行っている。

Table 2 に、CO₂-O₂ 条件および空気条件の燃焼実験条件を示す。反応管炉壁温度は、中温燃焼場の温度を想定し、1073~1123K とした。酸素比は 1.2 と固定し、CO₂-O₂ 条件の場合、その比は、空気同様、CO₂ : O₂ = 79 : 21 とし、空気条件と比較できるように決定した。なお、希釈ガスは燃焼生成ガス中に存在する N₂ ガスに関与しないよう Ar ガスとした。

Oxy-fuel 実験の条件を Table 3 に示す。酸素比、1 次および 2 次ガス流量、希釈倍率、試料供給量等は Table 2 の CO₂-O₂ 条件と同様である。ただし、Oxy-fuel 条件は排ガスを循環する方式であるので、Fig. 3 に示すように、2 次ガスに NO および N₂O のみを付加して模擬循環排ガスを作製した。なお、その際、その付加流量分に相当する CO₂ の流量を減らして全流量一定を保っている。また、排ガスを循環する場合、純酸素付加によって排ガスが希釈されるので、排出された NO および N₂O の濃度の約 80% の濃度になるように NO およ

Table 2 Experimental conditions of CO₂-O₂ and air combustion

Atmosphere	CO ₂ +O ₂	Air
CO ₂ :O ₂	79 : 21	
Primary gas [L/min]	0.22 (O ₂) 0.83 (CO ₂)	1.05 (Air)
Secondary gas [L/min]	0.81 (O ₂) 3.04 (CO ₂)	3.85 (Air)
Dilution gas (Ar) [L/min]	1.23	
Dilution rate (Sample gas : Ar = 1 : 4)	5	
Stoichiometric air ratio	1.2	
Pressure [atm]	1	
Coal feed rate (g/min)	0.5 ± 0.05	
Sampling distance from injector [mm]	1300	
Furnance temperature [K]	1073~1223	

Table 3 Experimental conditions of oxy-fuel combustion

Atmosphere	CO ₂ +O ₂ +NO+N ₂ O		Air
Primary gas [L/min]	O ₂	0.22	1.05 (Air)
	CO ₂	0.83	
Secondary gas [L/min]	O ₂	0.81	3.85 (Air)
	CO ₂	3.04 - x - y	
	NO	x	
	N ₂ O	y	
Dilution gas (Ar) [L/min]	1.23		
Dilution rate (Sample gas : Ar = 1 : 4)	5		
Stoichiometric air ratio	1.2		
Pressure [atm]	1		
Coal feed rate (g/min)	0.5 ± 0.05		
Sampling distance from injector [mm]	1300		
Furnance temperature [K]	1073, 1223		

び N₂O を付加している。なお、今回の実験では H₂O の循環は無視し NO および N₂O のみ再循環された場を想定した。

5. 素反応速度論による N₂O を含む NO_x の生成挙動解析

素反応速度論解析には汎用ソフトである DARS を使用した。また、反応機構は GRI-mech3.02[4]を基本に固体表面反応[5]を追加して、4 個の固気反応と 52 の化学種

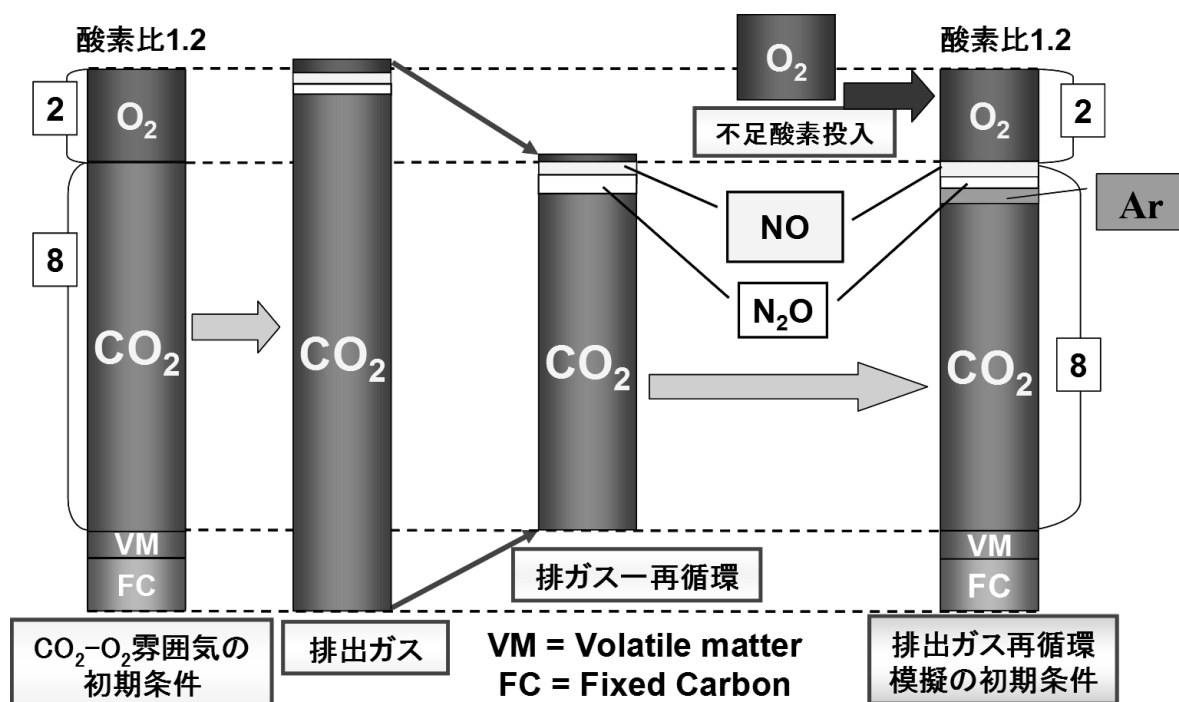


Fig. 3 Experimental procedures of simulated oxy-fuel combustion

を考慮した 323 個の正逆両方向の素反応式を採用した。圧力および温度は一定、酸素比は 1.2 とした。CO₂-O₂ 雰囲気組成は CO₂ : O₂ = 8 : 2 とし、空気雰囲気の場合も N₂ : O₂ = 8 : 2 とすることで比較した。石炭中の揮発分は、C₂H₄、CO、H₂、HCN および NH₃ で構成されると仮定し、それぞれの濃度比は C₂H₄ : H₂ = 1 : 1、HCN : NH₃ = 1 : 1、残りを CO として、Table 1 に示した石炭の CHNO 比を満足するように決定し、Coal A を模擬した。なお、石炭中の固定炭素は全て炭素と仮定し、揮発分との比を満足するように与えた。

6. 実験・解析結果と考察

6. 1 空気条件と CO₂-O₂ 条件での燃焼挙動の差異

空気条件と CO₂-O₂ 条件で得られた固体側からみた燃焼率の結果を Fig. 4 に示す。図中、縦軸は燃焼率、横軸は設定炉壁温度を示している。なお、燃焼率はアッシュトレサー法により算出した。アッシュトレサー法とは、燃焼前後において灰分含有量が変化しないと仮定して燃焼率を求める方法である。本図より、CO₂-O₂ 条件では空気条件と比較して燃焼性がやや低下していることがわかる。この理由は、CO₂ の熱容量が空気のそれよりも大きいことから生じたものであると考察している。なお、実際に両条件で石炭の燃焼挙動を観察したところ、空気条件では揮発分燃焼による火炎帯が明瞭であったのに対して、CO₂-O₂ 条件では赤熱した石炭が落下するのみであり、空気条件と比較して揮発分燃焼が緩やかに進行していた。

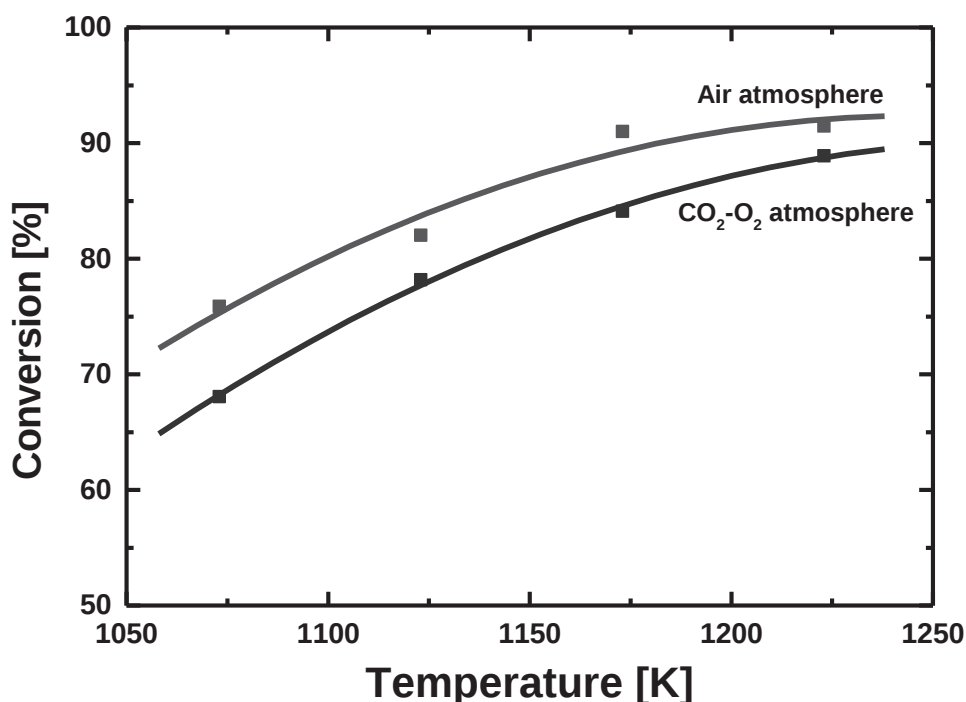


Fig. 4 Comparison of conversion under air with CO₂-O₂ combustion conditions

6. 2 空気条件と CO₂-O₂ 条件での NO および N₂O の生成挙動の差異

石炭中に含有している窒素分から NO および N₂O への転換率の結果を Fig. 5 に示す。本図より、(a)の NO の結果は、両条件ともに、炉壁温度の上昇とともに、生成 NO 濃度も上昇している。しかし、その絶対値は、CO₂-O₂ 条件の方が空気条件よりも低くなっている。一方、(b)の N₂O 濃度は、NO と逆の傾向を示しており、炉壁温度の上昇とともに、その濃度は低下している。また、1073 K においては、CO₂-O₂ 条件の方が空気条件よりも高くなっており、1200 K 以上の高温雰囲気になると、両条件ともに N₂O 濃度はほぼゼロになっている。なお、このような結果になる反応機構の詳細については、後述の素反応速度解析の項で説明する。

6. 3 Oxy-fuel 条件での NO および N₂O の生成特性

Fig. 6 に、1073K における Oxy-fuel 条件（排ガス循環条件）での NO および N₂O の生成特性の実験結果を示す。図中の横軸は、排ガス循環の回数を示している。すなわち、Recycle times 0 は CO₂-O₂ 条件で得られた NO および N₂O への転換率を示しており、Recycle times 1 は CO₂-O₂ 条件で得られた NO および N₂O に相当する量を酸化剤に添加して燃焼させた場合の結果を意味している。本図(a)の NO の結果は、循環回数によらず、石炭中に含有している窒素分から NO への転換率はほぼ 10%と一定になっている。しかし、空気条件の結果と比較すると、NO 転換率は約 1/3 まで低減している。一方、(b)の N₂O の場合は NO の傾向と逆になっており、N₂O 転換率は、Oxy-fuel 条件の方が

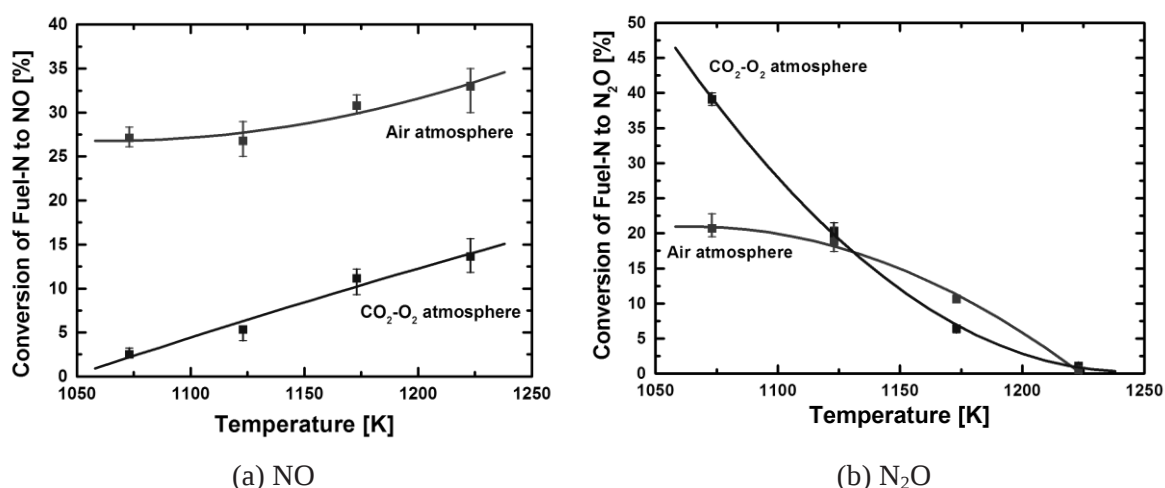


Fig. 5 Comparison of NO and N₂O concentrations under air with CO₂-O₂ conditions

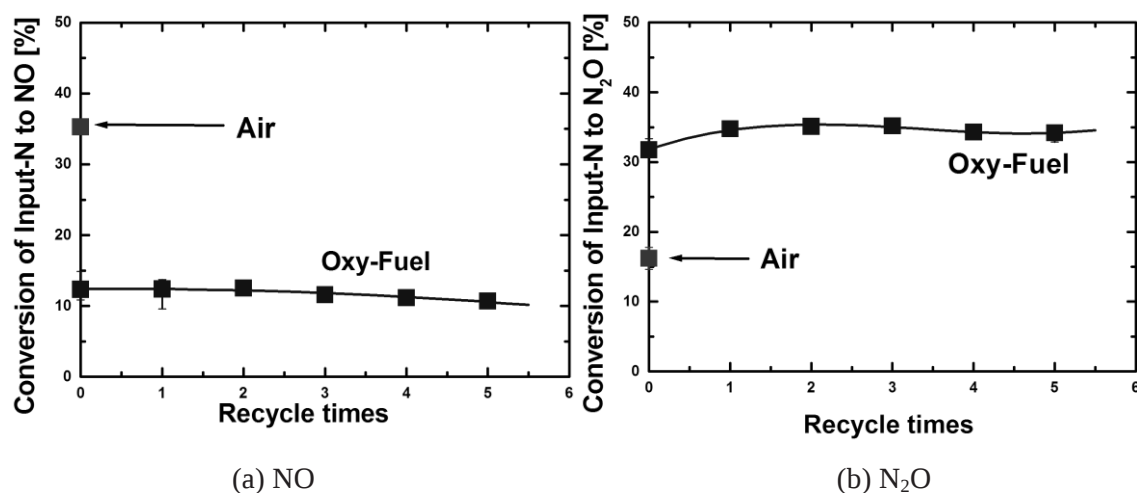
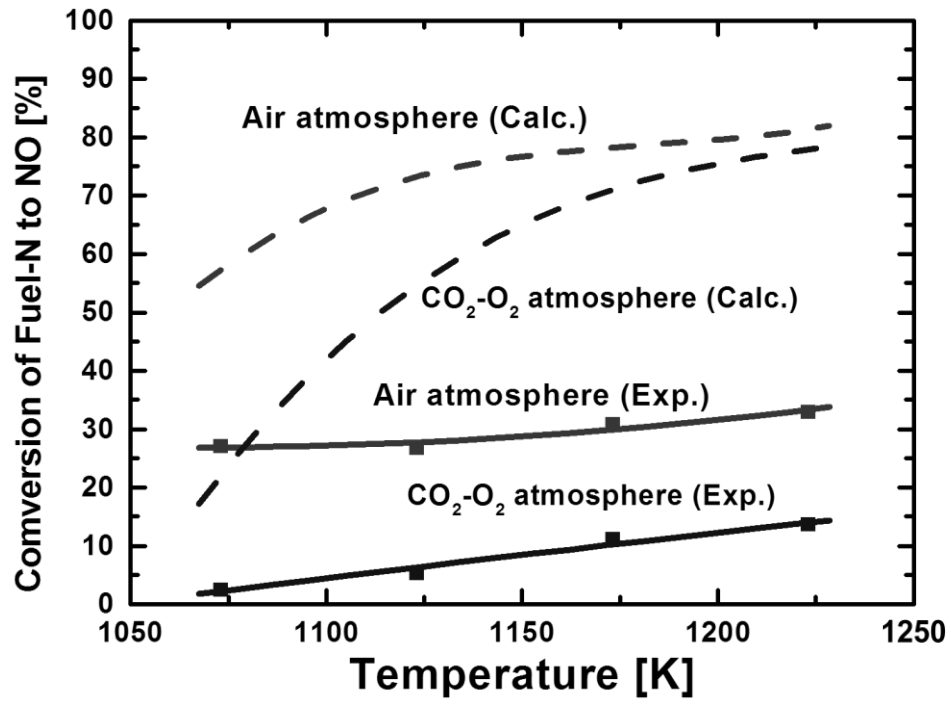


Fig. 6 NO and N₂O concentrations under oxy-fuel combustion condition at 1073 K

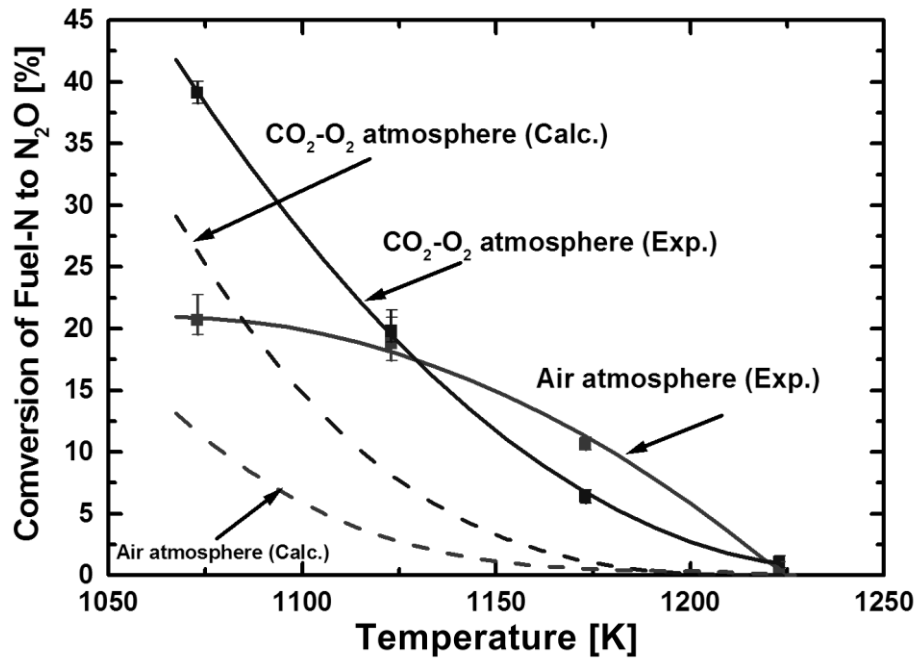
空気条件よりも高く推移している。このような実験結果を反応工学的に説明するために素反応速度論解析を行い、NOおよびN₂Oの生成・消滅機構を理論的に検討した。

6. 4 空気条件、CO₂-O₂条件およびOxy-fuel条件でのNOおよびN₂Oの生成・消滅機構

Fig. 7に、素反応速度論を用いて計算したNOおよびN₂Oの転換率の温度依存性の結果を実験結果と比較して示す。本図(a)のNOの場合、転換率の絶対値は異なるものの、空気条件の方がCO₂-O₂条件よりも高くなっている点は一致している。また、(b)のN₂Oの場合も空気条件とCO₂-O₂条件との大小関係は一致しており、また、高温場では両条件ともにN₂Oが生成しないことも一致している。なお、転換率が一致しない理由としては、素反応速度論解析にチャー中に含有する窒素分からのN₂O生成機構



(a) NO

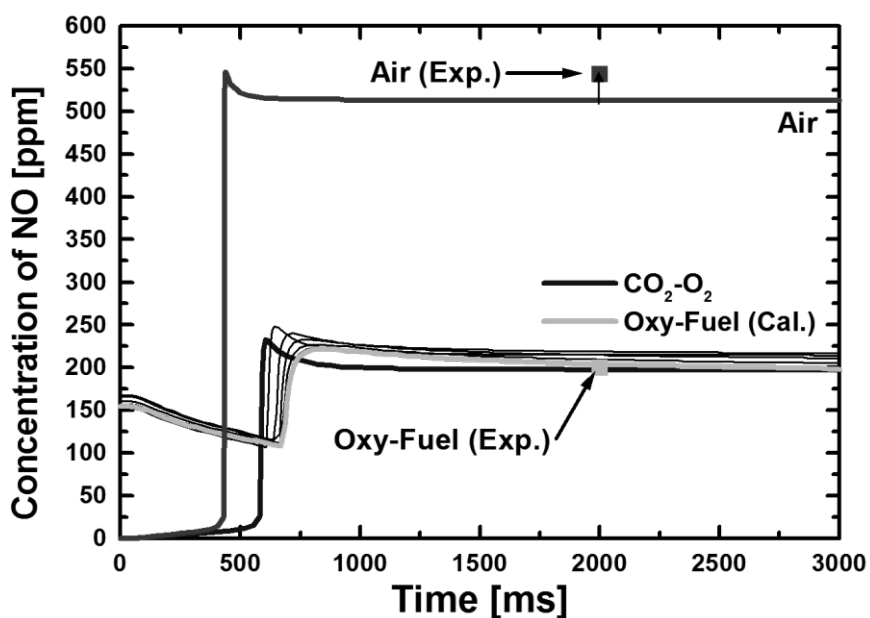


(b) N_2O

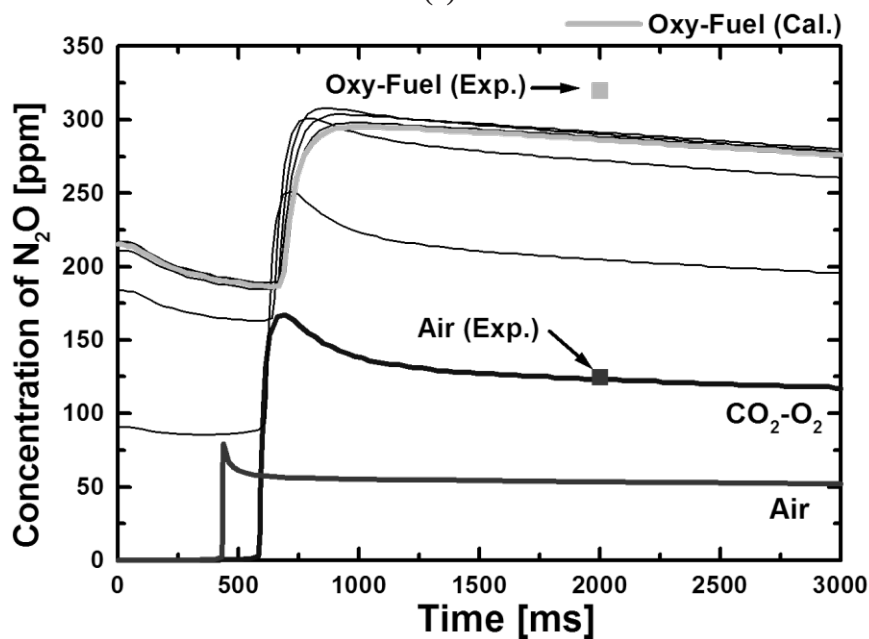
Fig. 7 Comparison of temperature dependence of NO and N_2O conversions between the experimental and the calculation results

が考慮されていないことが原因であると考えている。

Oxy-fuel 条件でも、Fig. 3 に示した実験方法に類似した考え方で素反応速度論解析を行った。Fig. 8 に、1073 K において、排ガス循環回数を変化させた場合の NO および N_2O 濃度の経時変化を示す。なお、本図には、1073 K で得られた実験結果や空気条件



(a) NO



(b) N_2O

Fig. 8 Calculation results of NO and N_2O concentrations under oxy-fuel condition

および $\text{CO}_2\text{-O}_2$ 条件の計算結果も併せて示している。本図(a)の NO の場合、Oxy-fuel 条件の計算結果は $\text{CO}_2\text{-O}_2$ 条件のそれとほぼ一致しており、循環回数の影響は小さくなっている。また、 NO の実験結果は、空気条件および Oxy-fuel 条件ともに比較的良い一致を示している。一方、(b)の N_2O については、Oxy-fuel 条件の場合、循環回数を増加させると、まず、一気に N_2O は増大するものの、循環回数を増加させると、ほぼ一定濃度に漸近していることがわかる。しかし、得られた実験結果とは一致していない。両者の差異は、上述した理由によるものと考えている。

6. 5 Oxy-fuel 条件と空気条件での NO および N_2O の生成・消滅機構の差異

Fig. 9 に、1073 K における Oxy-fuel 条件と空気条件での NO および N_2O の生成・消滅機構の差異を示す。図中の各反応経路の矢印の太さがその反応の寄与度を示している。まず、(a)の Oxy-fuel 条件の場合、 NO の生成反応経路は HNO および NH を経由し

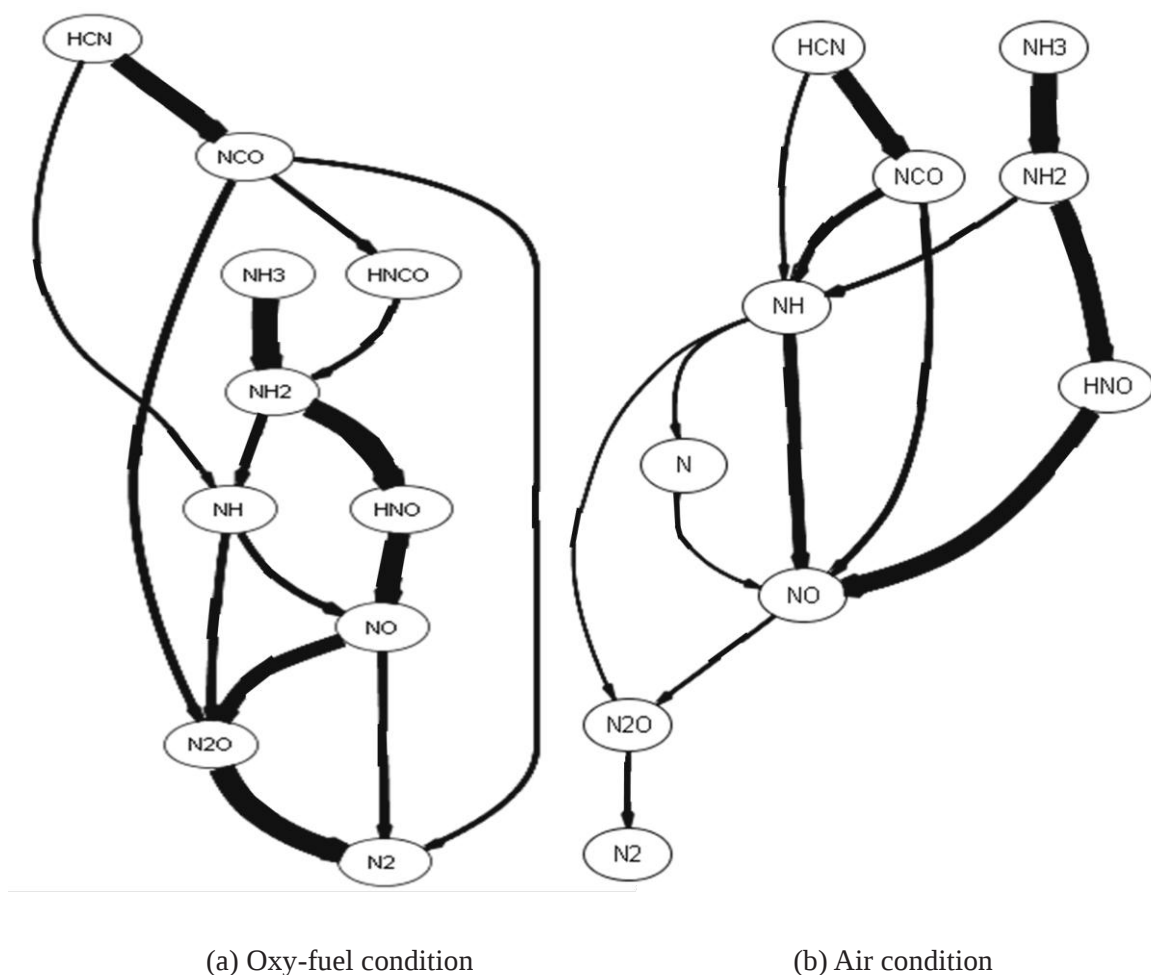
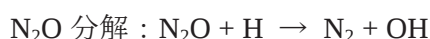


Fig. 9 Reaction paths to produce or decompose NO and N_2O under oxy-fuel and air conditions at 1073 K

て生成していることがわかる。また、生成した NO は、N₂O および N₂ に還元される経路も存在している。N₂O の生成経路については、先の NO からの生成経路の他、NCO や NH も関与していることがわかる。N₂O の消滅経路は直接 N₂ まで還元される経路が主になっている。このような反応経路を空気条件の場合と比較すると、空気条件の場合は、NO になる経路が Oxy-fuel 条件の場合よりも多く、また、生成した NO は N₂O にほとんど分解されていないことがわかる。このような反応経路の差異が、上述した Oxy-fuel 条件と空気条件との NO および N₂O 濃度の差異に関係していると判断する。なお、別途実施した各素反応の感度解析より、具体的な N₂O に関する支配的な反応機構は、



であるものと考察できた。

7. 結言

本研究では、微粉炭燃焼場から排出される CO₂ の排出抑制技術の一つである Oxy-Fuel 燃焼技術に着目し、Oxy-fuel 条件での石炭の反応挙動ならびに N₂O を含む NO_x の生成・消滅機構の解明を目的として、石炭燃焼実験および素反応速度論を用いた解析によって検討した。結果として、CO₂-O₂ 条件では空気条件と比較して燃焼性が低下すること、CO₂-O₂ 条件では空気条件と比較して NO の排出が抑えられるものの N₂O は多く排出されること、Oxy-fuel 条件では NO および N₂O は濃縮せずある一定の値に収束すること、Oxy-fuel 条件と空気条件との NO および N₂O の生成・消滅機構には差異があること等を明らかにした。

謝辞

本研究の一部は JFE21 世紀財団の助成により遂行した。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- [1] 北村英夫、江上法秀、大橋幸夫、石炭火力発電所排ガスからの CO₂ 分離回収パイロットプラント試験、東芝レビュー、65, 8, 31-34, 2010
- [2] NEDO、平成 17 年度成果報告書、クリーンコールテクノロジー推進事業。既設微粉炭火力発電プラントへの酸素燃焼技術の適用に関する調査、2005
- [3] H. Cao, S. Sun, Y. Liu, Terry F Wall, Computational Fluid dynamics modeling of NO_x reduction mechanism in oxy-fuel combustion, Energy Fuels, 24 (1), 131–135, 2010
- [4] GRI-Mech, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>
- [5] NEDO、平成 10 年度成果報告書、石炭利用基盤技術開発（シミュレータの開発）、1998